

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (А) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1978

УДК 541.64:535.557

## ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В ПОТОКЕ И ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ МОЛЕКУЛ ПОЛИХЛОРГЕКСИЛИЗОЦИАНАТА

*Штениникова И. Н., Пекер Т. В., Гетманчук Ю. П.,  
Кудренко В. А.*

Исследовано двойное лучепреломление в потоке  $[n]/[\eta]$  ряда фракций полихлоргексилизоцианата в зависимости от молекулярной массы. Экспериментально обнаружено, что в широкой области молекулярных масс макромолекула указанного полимера в одном растворителе изменяет конформацию от палочкообразной до гауссова клубка. Показано, что экспериментальная зависимость динамического двойного лучепреломления от молекулярной массы может быть использована для количественного определения равновесной жесткости макромолекул.

Экспериментальное исследование конформационных свойств молекул алифатических полиамидов — полизиоцианатов — показало [1—4], что природа бокового радикала, т. е. его химическое строение, может принципиально изменять конформацию всей цепной молекулы.

Замена алифатического (полибутилизоцианат) радикала на ароматический [1, 2, 4] (политолилизоцианат) приводит к резкому уменьшению равновесной жесткости цепи, характерной для полибутилизоцианата, превращает молекулу политолилизоцианата в типичный гибкоцепной полимер.

В данной работе методами вискозиметрии и двойного лучепреломления в потоке исследованы оптические свойства молекул полиалкилизоцианата — полихлоргексилизоцианата (ПХГИЦ) в растворах.

Этот полимер, синтез которого описан в работе [5], содержит алифатическую цепную боковую группу  $C_6H_{12}Cl$ . Изучение его свойств, выполненное ранее рядом физических методов [5—7], свидетельствует о том, что молекулы этого полиалкилизоцианата обладают высокой равновесной и кинетической жесткостью.

Цель данной работы — установить влияние бокового алифатического радикала на конформацию и оптическую анизотропию молекулярной цепи полиалкилизоцианата.

Для фракций ПХГИЦ, исследованных ранее [5—7], определены характеристические вязкости и двойное лучепреломление в потоке в тетрахлорметане.

Двойное лучепреломление  $\Delta n$  измерено в трехсанитметровом приборе с внутренним ротором при величине зазора  $\Delta R=0,028$  см. Методика двойного лучепреломления в потоке подробно описана в работе [8]. В данном случае использованный прибор и компенсатор с разностью хода 0,033  $\lambda$ , где  $\lambda$  — длина волны падающего света, равная 5400 Å, позволили работать в области весьма малых концентраций полимера ( $c=1 \cdot 10^{-2}-0,007 \cdot 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup>) и надежно экстраполировать величину двойного лучепреломления  $\Delta n$  на нулевой градиент скорости потока  $g$  и нулевую концентрацию раствора  $c$ .

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости двойного лучепреломления  $\Delta n/gc\eta_0$  ( $\eta_0$  — вязкость используемого растворителя) для ряда фракций ПХГИЦ, а в табл. 1 — полученные двойной экстраполяцией характеристические величины двойного лучепреломления  $[n]=$

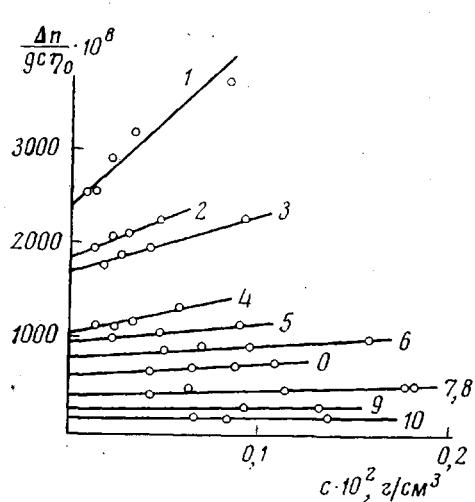


Рис. 1

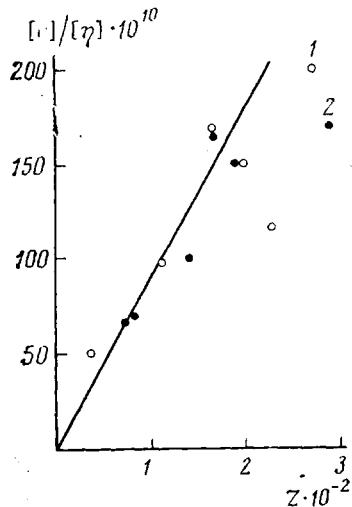


Рис. 3

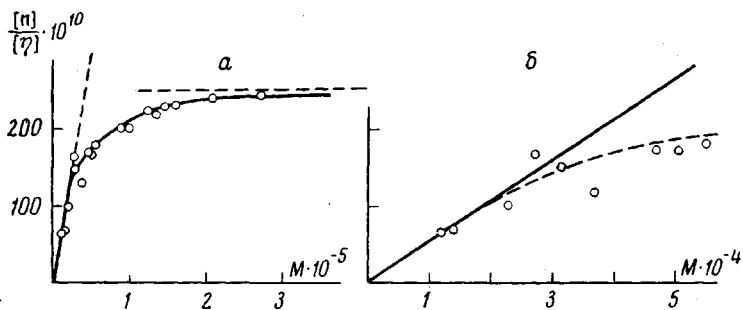


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость величины  $\Delta n/gc\eta_0$  от концентрации растворов фракций ПХГИЦ в тетрахлорметане. Номера прямых соответствуют номерам фракций в таблице; 0 — нефракционированный образец

Рис. 2. а — Зависимость приведенного двойного лучепреломления фракций ПХГИЦ в тетрахлорметане от молекулярной массы; б — начальный участок той же зависимости

Рис. 3. Зависимость  $[n]/[\eta]$  от степени полимеризации фракций: 1 — полибутилизоцианат в тетрахлорметане; 2 — полихлорпентилзоцианат в тетрахлорметане

$= \lim_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0} (\Delta n/gc\eta_0)$ , характеристические вязкости  $[\eta]$  и определенные ранее [5] молекулярные массы фракций  $M$ .

$[\eta]$  фракций измерены в капиллярном вискозиметре (время течения тетрахлорметана  $\tau_0 = 54$  сек.).

Двойное лучепреломление фракций ПХГИЦ положительно по знаку, а по абсолютной величине приведенное двойное лучепреломление  $[n]/[\eta]$  весьма велико (табл. 1) и сравнимо только с величинами  $[n]/[\eta]$  полибутилизоцианата такой же степени полимеризации [9]. При этом, как видно из табл. 1, значения  $[n]/[\eta]$  существенно зависят от молекулярной массы фракций. Это изменение представлено на рис. 2.

Сам факт изменения величины  $[n]/[\eta]$ , являющейся мерой оптической анизотропии молекулы, с молекулярной массой отражает жесткоцепное строение исследуемой макромолекулы. Ее конформация, как показывают экспериментальные данные, изменяется в одном растворителе от палочкообразной в области молекулярных масс, где величина  $[n]/[\eta]$  линейно воз-

Таблица 1

Характеристическое  $[n]$  и приведенное  $[n]/[\eta]$  двойное лучепреломление, молекулярные массы  $M$  и характеристические вязкости фракций ПХГИЦ в тетрахлорметане

Фракция, №	$M \cdot 10^{-4}$	$[n] \cdot 10^{-2}$ , $\frac{[n]}{\partial n/\partial c}$	$[n] \cdot 10^8$	$[n]/[\eta] \cdot 10^6$	Фракция, №	$M \cdot 10^{-4}$	$[n] \cdot 10^{-2}$ , $\frac{[n]}{\partial n/\partial c}$	$[n] \cdot 10^8$	$[n]/[\eta] \cdot 10^6$
1					10	5,1	1,07	160	168
2	30,6	10,10	2470	244	11	4,7	1,04	170	170
3	27,4	7,50	1860	244	12	3,7	0,72	80	116
4	21,0	7,20	1730	240	13	3,1	0,46	68	150
5	16,2	4,60	1060	230	14	2,7	0,51	85	165
6	14,8	4,10	950	230	15	2,3	0,42	40	100
7	12,5	3,50	800	223	16	1,4	0,19	13	68
8	8,75	2,06	400	200	17	1,2	0,16	10,5	65
9	7,9	2,00	400	200					
	5,5	1,40	250	178					

растает с  $M$  (рис. 2, б), до клубкообразной, когда  $[n]/[\eta]$  достигает значения насыщения в области  $M \geq 2,5 \cdot 10^5$ . Предельная величина  $([n]/[\eta])_{M \rightarrow \infty} = 250 \cdot 10^{-10}$  может быть использована, согласно теории Куна [10], для определения разности поляризумостей молекулярного сегмента

$$\alpha_1 - \alpha_2 = ([n]/[\eta]) [45 nkT/4\pi(n^2+2)^2], \quad (1)$$

где  $n$  — показатель преломления используемого растворителя, равный 1,46,  $k$  — константа Больцмана,  $T$  — абсолютная температура.

Определенная по формуле (1) величина  $\alpha_1 - \alpha_2$  равна  $3000 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ . Это большое значение оптической анизотропии сегмента молекулы ПХГИЦ, как и для исследованных ранее полиамидов [9, 11, 12], отражает высокую степень внутримолекулярного ориентационно-осевого порядка [13, 14] в молекуле, большое число мономерных звеньев  $S$  в сегменте.

На рис. 3 продемонстрирована экспериментальная возможность определения в области малых степеней полимеризации  $Z$  начального наклона зависимости  $[n]/[\eta] = f(Z)$  для ПХГИЦ. Для сравнения на этом же графике приведены также экспериментальные данные для полибутилизоцианата. Видно, что эти полимеры имеют одинаковый начальный ход кривой  $[n]/[\eta] = f(Z)$ , величина которого, согласно формуле Куна [10] для палочкообразной частицы, определяется величиной оптической анизотропии мономерного звена  $\Delta a$  и пропорциональна степени полимеризации  $Z = M/M_0$ .

$$([n]/[\eta])_{Z=0} = [4\pi(n^2+2)^2/45kTn]\Delta a(M/M_0), \quad (2)$$

где  $M_0$  — молекулярная масса мономерного звена.

Начальному наклону  $(\partial[n]/[\eta])/(\partial M)_{M \rightarrow 0} = 5,6 \cdot 10^{-13}$  соответствует, согласно формуле (2), величина  $\Delta a = 11 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ .

Небольшая положительная мономерная анизотропия молекул ПХГИЦ, как и для полибутилизоцианата [9], по порядку величины соответствует анизотропии гибких карбоцепных полимеров [8].

Однако для гибкоцепных полимеров введение в боковую группу молекулы атома хлора, как правило, сильно увеличивает по модулю отрицательную анизотропию сегмента [8]. Например, при переходе от ПС к полип-хлорстиролу отрицательная величина  $\alpha_1 - \alpha_2$  (и соответственно  $\Delta a$ ) увеличивается в 1,6 раз [8, 15],  $\alpha_1 - \alpha_2 = \Delta a S$ .

В случае жесткоцепных молекул поликалилизоцианатов сегментная анизотропия полибутилизоцианата на 35% больше величины  $\alpha_1 - \alpha_2$  для ПХГИЦ при одинаковых величинах  $\Delta a$  (одинаковых начальных наклонах зависимости  $[n]/[\eta]$  от степени полимеризации молекулы). Это обусловлено, как будет показано ниже, различием в величинах  $S$ .

Таблица 2

Размеры сегмента Куна  $A$  и число мономерных звеньев в сегменте  $S$  молекулы ПХГИЦ, определенные различными методами

Метод	Литература	$S$	$A, \text{ \AA}$
Поступательное трение (поступательная диффузия)	[5]	$210 \pm 10$	$440 \pm 20$
Вращательное трение (характеристическая вязкость)	[18]	$290 \pm 70$	$610 \pm 140$
Эффект Керра: релаксационные и равновесные электрооптические свойства	[6]	$270 \pm 40$	$570 \pm 80$
Диэлектрическая дисперсия	[7]	$250 \pm 30$	$520 \pm 60$
Двойное лучепреломление в потоке	—	$280 \pm 20$	$590 \pm 40$

Аналогичный экспериментальный факт — малая зависимость сегментной анизотропии от строения боковой группы — был отмечен [16] при сравнении сегментной анизотропии двух полипептидов: поли- $\gamma$ -бензил-L-глутамата и поли- $\epsilon$ -карбобензоксилицина в конформациях спиралли и клубка (их мономерная анизотропия в спиральной конформации при высокой степени жесткости различается в 3–5 раза, а в клубкообразной — в 50 раз). Это обстоятельство обусловлено тем, что для жесткоцепных полимеров величина  $\alpha_1 - \alpha_2$  определяется в первую очередь высокой ориентационно-осевой упорядоченностью мономерных звеньев (большое  $S$ ) и в значительно меньшей степени — анизотропией мономерного звена.

Для оценки степени упорядоченности и равновесной жесткости молекулы ПХГИЦ в данной работе использована экспериментальная зависимость двойного лучепреломления от молекулярной массы.

На примере полибутилизоцианата было показано [9], что экспериментальная кривая  $[n]/[\eta] = f(M)$  независимо от существующих теоретических представлений о ее полном виде позволяет определить число мономерных звеньев в сегменте  $S$ .

Предельное значение  $([n]/[\eta])_{M \rightarrow \infty}$ , согласно теории Куна [10], определяется формулой (1). Начальный наклон зависимости  $[n]/[\eta] = f(M)$  — изменение двойного лучепреломления палочкообразной молекулы с молекулярной массой

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial M} \left( \frac{[n]}{[\eta]} \right)_{M \rightarrow 0} &= \frac{\partial}{\partial M} \left[ \frac{4\pi(n^2+2)^2}{45nkT} \Delta a \frac{M}{M_0} \right] = \\ &= \frac{4\pi(n^2+2)^2}{45nkT} \frac{\Delta a}{M_0} \end{aligned} \quad (3)$$

Отношение предельного значения  $([n]/[\eta])_{M \rightarrow \infty}$  к начальному наклону кривой  $[n]/[\eta] = f(M)$  определяется величиной

$$\left( \frac{[n]}{[\eta]} \right)_{M \rightarrow \infty} / \left( \frac{\partial [n]/[\eta]}{\partial M} \right)_{M \rightarrow 0} = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\Delta a} M_0 = \frac{\Delta a S}{\Delta a} M_0 = S M_0 \quad (4)$$

Здесь  $\Delta a = (\alpha_1 - \alpha_2)/S$ ,  $M_0$  для молекулы ПХГИЦ равна 161. Использование экспериментальных значений  $([n]/[\eta])_{M \rightarrow \infty} = 250 \cdot 10^{-10}$  и  $\frac{\partial}{\partial M} \left( \frac{[n]}{[\eta]} \right)_{M \rightarrow 0} = 5,6 \cdot 10^{-13}$  приводит к величине  $S = 280$ , что соответствует длине сегмента  $A = 560 \text{ \AA}$ .

Величины  $S$  и  $A$ , полученные для молекул ПХГИЦ из данных по двойному лучепреломлению, хорошо коррелируют с оценками равновесной жесткости, определенными ранее с использованием ряда других методов [5–7]. Из табл. 2 видно, что различные физические явления — поступательное и

вращательное трение, зависимость оптической анизотропии молекул от ее молекулярной массы — дают близкие значения равновесной жесткости, т. е. в этих различных явлениях молекулы ПХГИЦ ведут себя как молекулы типичного жесткоцепного полимера [17].

Однако по всем данным табл. 2 равновесная жесткость (размеры сегмента Куна) молекул ПХГИЦ ниже почти в 2 раза, чем у полибутилизоцианата ( $A=(1000\pm200)$  Å). В чем причина этого различия — сказать в настоящее время не представляется возможным. Это требует дополнительного изучения новых производных полизоцианатов, а также тщательного анализа условий получения каждого из этих полимеров.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
5 VII 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Ю. П. Гетманчук, Ю. Л. Спирин, Р. И. Драгилева, Высокомолек. соед., A10, 2132, 1968.
2. V. N. Tsverkov, I. N. Shtennikova, E. I. Rjumtsev, Yu. P. Getmanchuk, Europ. Polymer J., 7, 767, 1971.
3. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, М. Г. Витовская, Е. И. Рюмцев, Т. В. Пекер, Ю. П. Гетманчук, П. Н. Лавренко, С. В. Бушин, Высокомолек. соед., A16, 566, 1974.
4. М. Г. Витовская, И. Н. Штеникова, Э. П. Астапенко, Т. В. Пекер, Высокомолек. соед., A17, 1161, 1975.
5. М. Г. Витовская, П. Н. Лавренко, И. Н. Штеникова, А. А. Горбунов, Т. В. Пекер, Е. В. Корнеева, Э. П. Астапенко, Ю. П. Гетманчук, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A17, 1917, 1975.
6. V. N. Tsverkov, E. I. Rjumtsev, N. V. Pogodina, I. N. Shtennikova, Europ. Polymer J., 11, 37, 1975.
7. Е. И. Рюмцев, Ф. М. Алиев, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A17, 1712, 1975.
8. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
9. И. Н. Штеникова, В. Н. Цветков, Т. В. Пекер, Е. И. Рюмцев, Ю. П. Гетманчук, Высокомолек. соед., A16, 1086, 1974.
10. W. Kuhn, N. Kuhn, Helv. chim. acta, 26, 1394, 1943.
11. В. Н. Цветков, Г. И. Кудрявцев, И. Н. Штеникова, Т. В. Пекер, Э. Н. Захарова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Докл. АН СССР, 224, 1126, 1975.
12. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Т. В. Пекер, Г. И. Кудрявцев, А. В. Волохина, В. Д. Калмыкова, Докл. АН СССР, 231, 1373, 1976.
13. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A11, 132, 1969.
14. В. Н. Цветков, Успехи химии, 38, 1674, 1969.
15. Э. В. Фрисман, А. М. Марциновский, Н. А. Домничева, Высокомолек. соед., 2, 1148, 1960.
16. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Г. Ф. Пирогова, Высокомолек. соед., A9, 1575, 1967.
17. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A16, 944, 1974.
18. М. Г. Витовская, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A18, 395, 1976.

---

#### FLOW BIREFRINGENCE AND OPTICAL ANISOTROPY OF POLY(CHLOROHEXYL ISOCYANATE) MOLECULES

Shtennikova I. N., Peker T. V., Getmanchuk Yu. P.,  
Kudrenko V. A.

#### Summary

The flow birefringence of some poly (chlorohexyl isocyanate) (PCHIG) fractions has been studied as affected by molecular weight. It has been found experimentally that in a wide molecular weight range the conformation of a PCHIC macromolecule in the same solvent varies from rodlike to Gaussian coil. The experimental dependence of dynamic birefringence on molecular weight can be used for quantitative determination of the equilibrium rigidity of macromolecules.